

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° d publication :

2 285 453

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 32019

(54)

Compositions détergentes peu moussantes pour gros lavages.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²) : **C 11 D 7/00, 1/83.**

(22)

Date de dépôt **23 septembre 1974, à 15 h 37 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 16-4-1976.**

(71)

Déposant : **Société dite : COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, résidant aux Etats-Unis
d'Amérique.**

(72)

Invention de : **Claude Verite.**

(73)

Titulaire : **Idem (71)**

(74)

Mandataire : **Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.**

L'invention concerne une composition détergente pour gros lavages, présentant des caractéristiques anti-mousse, une détergence, une stabilité et autres propriétés analogues, améliorées.

5 On connaît le pouvoir détergent élevé des détergents anioniques organiques dont on fait un grand usage dans les compositions détergentes du commerce. Cependant, leur tendance à produire une mousse excessive impose des limites sévères quant à leur concentration dans la composition détergente et à la quantité de
10 détergent qui peut être ajoutée dans la machine à laver. Diverses techniques ont été recommandées pour résoudre le problème de l'excès de mousse. Il est ainsi devenu courant dans la pratique d'inclure un détergent nonionique et/ou un savon d'acide gras dans les compositions contenant un détergent anionique, de tels ingrédients étant connus dans la technique comme supprimeurs de mousse.
15 Mais on a alors à faire face à de graves inconvénients. Dans bien des cas, il est nécessaire d'utiliser comme détergent nonionique un matériau peu moussant contenant d'assez grandes proportions d'un oxyde d'alcoylène condensé, par exemple l'oxyde d'éthylène et/ou
20 l'oxyde de propylène. Ces composés sont normalement non-biodégradables et ne satisfont donc pas aux règlements gouvernementaux. De plus, bien que de telles compositions s'avèrent assez efficaces pour le lavage du coton à l'ébullition, elles deviennent relativement sans effet à plus basses températures, surtout lorsqu'il
25 s'agit du lavage de fibres synthétiques comme les polyester, les polyamides, etc. Ainsi, on utilise des détergents nonioniques provenant de la condensation d'alcools à poids moléculaires élevé avec au moins 50 moles ou plus d'oxyde d'alcoylène, surtout depuis qu'on a reconnu qu'ils étaient aussi efficaces que les savons
30 d'acides gras comme supprimeurs de mousse. En tout cas, le plus souvent, il devient nécessaire de réduire la quantité d'agent anionique à des niveaux bien inférieurs à ceux considérés comme souhaitables. L'emploi d'un savon constitue la seule amélioration marginale étant donné que des quantités excessivement plus
35 élevées sont alors normalement nécessaires. En outre, l'activité des savons d'acides gras comme savons ou supprimeurs de mousse varie beaucoup avec la dureté de l'eau. Bien des savons, en effet, et en particulier les matériaux de poids moléculaires plus faible, sont sensibles à la dureté de l'eau et se montrent relativement
40 inefficaces en eau douce.

On a suggéré récemment d'utiliser des silicones comme
suppresseurs de mousse dans certains types de compositions déter-
gentes. Conformément aux procédés recommandés, le fluide de sili-
cone, ordinairement un organopolysiloxane, fixé sur un support
5 convenable, est ajouté dans le malaxeur avec les autres ingrédients
de la composition. Le mélange obtenu est alors séché par les moyens
usuels tels que séchage par atomisation ou en tambour, puis broyé,
si nécessaire, pour obtenir la finesse de particule désirée.
Cependant, ces compositions ne sont généralement pas satisfaisantes,
10 surtout du point de vue stabilité du produit. Dans les détergents
ainsi préparés, on observe souvent une interaction de la silicone
avec le détergent présent, conduisant à une micellisation préma-
turée. Ce dernier phénomène est une caractéristique désirable de
la silicone, mais uniquement s'il se manifeste au cours du lavage.
15 Il est évident que la micellisation développée à un degré avancé
nuît beaucoup à la fonction de la composition détergente, et, par
suite de la consommation prématurée de silicone, réduit fortement
la capacité de suppression de la mousse.

Conformément à l'invention, la Demanderesse a trouvé que
20 les inconvénients décrits ci-dessus peuvent être en grande partie
éliminés, sinon totalement, par addition de silicone à la compo-
sition détergente à un stade prédéterminé du procédé de préparation
du détergent.

Un des principaux buts de l'invention est donc de fournir
25 un procédé de préparation de compositions détergentes ayant peu
tendance à mousser en eau douce comme en eau dure.

Un autre but de l'invention est de fournir des compositions
détergentes qui n'exigent pas, pour réduire la formation de mousse,
l'emploi d'un détergent nonionique et/ou d'un savon d'acide gras,
30 qui présente une stabilité et des propriétés de détergence et
autres, excellentes sur une gamme étendue de température, et dans
lesquelles la tendance à une interaction prématurée entre l'agent
anti-mousse et le détergent est minimisée.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront
35 à la lecture de la description ci-après.

Dans son cadre le plus large, l'invention fournit un pro-
cédé de préparation de compositions détergentes peu moussantes,
caractérisé en ce qu'on met en contact une base détergente, sèche,
sous forme de particules, constituées d'un détergent anionique
40 organique hydrosoluble et d'un sel auxiliaire de détergence hydro-

soluble, dans un rapport pondéral sel auxiliaire de détergence/
détergent d'environ 1,6:1 à 37,5:1, avec une composition anti-
mousse constituée d'environ 5 à 55% en poids d'un polymère liquide
d'organosiloxane et d'environ⁴⁵ à 95% en poids d'un détergent
5 nonionique organique, de façon à obtenir un produit détergent con-
tenant environ de 0,1 à 3,0% en poids dudit polymère de silicone,
distribué le plus uniformément possible dans le produit.

Sous un autre aspect, l'invention concerne les produits
obtenus par ce procédé.

10 La base détergente en poudre est préparée de façon usuelle
en mélangeant les divers ingrédients en séchant le mélange selon
une technique standard, telle que le séchage en tambour, le séchage
par atomisation ou autre, pour éliminer l'excès d'humidité. Si
nécessaire, le produit peut être réduit aux dimensions granulomé-
15 triques désirées par traitement approprié par exemple dans un
broyeur à billes.

Conformément à l'invention, les ingrédients essentiels
de la base détergente en sont le sel auxiliaire de détergence
et le détergent anionique. Le rapport de ces deux ingrédients dans
20 le mélange ajouté à la composition anti-mousse, doit être environ
de 1,6:1 à 37,5:1. Par rapport à la composition totale du produit,
ceci correspond à 25 à 75% en poids de sel auxiliaire de déter-
gence et à 2 à 15% en poids de détergent anionique. Comme différents
autres ingrédients peuvent être ajoutés au choix dans la formule,
25 il est recommandé de s'en tenir plutôt aux valeurs minimales indi-
quées. Ainsi, le produit final peut très bien ne contenir qu'un sel
auxiliaire de détergence, un détergent anionique et une composition
anti-mousse, le reste étant principalement de l'eau. Cependant,
tous les pourcentages sont basés sur le produit total.

30 Les sels auxiliaires de détergence utilisables ici sont
bien connus dans la technique, ils comprennent des composés hydro-
solubles, neutres à alcalins, organiques et minéraux, tels que
les phosphates condensés comme tripolyphosphate de métal alcalin
à différents degrés d'hydratation tels que le tripolyphosphate de
35 sodum hexahydraté, les carbonates de métaux alcalins, les
silicates de métaux alcalins tel que le métasilicate de sodium ;
parmi les sels auxiliaires de détergence organiques, on peut citer
entre autres, l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide éthylène-
diamine tétraacétique (EDTA), et les produits similaires, ainsi
40 que leurs sels correspondants avec des cations hydro-solubilisants

comme les métaux alcalins, l'ammonium, etc. Dans certains cas, il peut être souhaitable de supprimer les phosphates et/ou les sels auxiliaires de détergence azotés, en faveur de matériaux pratiquement dépourvus d'effets eutrophisants. Ceci peut être réalisé sans nuire en aucune façon aux améliorations décrites ici. Conformément aux buts de l'invention, sont utilisables des composés capables de remplir les fonctions de sel auxiliaire de détergence désirées.

Les détergents anioniques hydrosolubles utilisables ici peuvent être choisis, de même, parmi une grande variété de matériaux bien connus dans la technique. A titre d'exemple on peut citer entre autres les alkylaryl sulfonates et sulfates tels que le dodécyl benzène sulfonate, le tricosyl benzène sulfonate, etc. De façon générale, les composés anioniques de ce type que l'on préfère sont ceux qui contiennent de 9 à 16 atomes de carbone dans la partie alkyle. On peut encore citer les sulfonates et sulfates d'alcools aliphatiques contenant de préférence de 8 à 22 atomes de carbone tels que le sulfate de l'alcool laurique. Les paraffine sulfonates se montrent particulièrement efficaces ici, ainsi que d'autres composés anioniques provenant de la sulfonation des oléfines. Les matériaux de ce type sont si bien connus dans la technique qu'il est inutile d'en faire une énumération détaillée. Le détergent anionique est ordinairement fourni sous forme du sel hydrosoluble avec, par exemple, un métal alcalin. Conformément à la pratique que l'on préfère, la moitié alkyle du détergent anionique a une configuration presque linéaire, les ramifications étant réduites au minimum. C'est un point important à considérer dans les pays où la biodégradabilité des détergents est exigée dans les règlements gouvernementaux en vigueur ou en projet.

Il est évident que le sel auxiliaire de détergence et/ou le détergent anionique peuvent être fournis sous forme de mélanges ; ainsi, les phosphates sont souvent combinés avec des silicates ; de même, les alkylaryl sulfonates sont souvent utilisés avec des sulfonates et sulfates aliphatiques.

Le détergent de base peut également contenir d'autres ingrédients qui sont alors ajoutés dans le malaxeur ou à la base elle-même avant le traitement avec la composition anti-mousse. De façon générale, ce sont de façon non exhaustive, des détergents organiques hydrosolubles choisis parmi les détergents nonioniques, cationiques, amphotères et zwitterioniques de types bien connus, des savons d'acides gras, des agents de blanchiment, des azurants,

des agents hydrotropes, des pigments, des parfums, des enzymes, des charges inertes, des germicides, des agents anti-redépot et autres. Ces ingrédients peuvent être ajoutés totalement ou partiellement, soit avant, soit après le traitement avec la composition anti-mousse.

Il est ainsi souhaitable de retarder l'addition des composés nonioniques après le traitement avec la composition anti-mousse, en raison du caractère agglutinant, c'est-à-dire collant ou poisseux, de nombreux composés nonioniques. Il peut s'en suivre une agglomération des ingrédients qui ne permet plus d'obtenir un produit uniforme. Cela conduit naturellement aux "points chauds" de l'agent anti-mousse en particulier avec diminution de la stabilité du produit. Les parfums sont généralement très coûteux, et pour éviter des pertes par volatilisation, par exemple, ils ne doivent être ajoutés qu'après le traitement avec l'agent anti-mousse. Comme on peut le penser, l'ordre d'addition des ingrédients facultatifs reste au choix du formulateur. Ainsi, dans certains cas, on peut mettre à profit la nature poisseuse du composé nonionique, par exemple pour obtenir la rétention de certain(s) ingrédient(s), on peut alors ajouter ce composé avant le traitement avec l'agent anti-mousse.

Les détergents nonioniques utilisables ici sont bien connus dans la technique, ils comprennent les produits d'addition normalement liquides d'oxydes d'alcoylène à des base hydrophobes. Ces matériaux sont usuellement préparés par condensation, dans des conditions d'oxyalcoylation, d'un oxyde d'alcoylène contenant de 2 à 4 atomes de carbone tel que l'oxyde d'éthylène et son voisin l'oxyde de propylène, etc..., ainsi que leurs mélanges, avec une base hydrophobe contenant au moins un atome d'hydrogène réactif. Parmi ceux-ci, on citera les produits de condensation des alkyl phénols contenant environ de 8 à 30 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, ainsi que des alcools aliphatiques saturés, par exemple les alcanols monohydroxylés contenant environ de 8 à 30 atomes de carbone, avec environ de 3 à 50 moles d'oxyde d'alcoylène. En général, on préfère les composés nonioniques ayant un faible taux d'alcoxylation, surtout en raison de la non biodégradabilité des composés à longue chaîne. Pour obtenir des résultats optimaux, on préfère donc des détergents nonioniques provenant de la condensation d'alcools en C₈-C₂₀ avec de 5 à 20 moles d'oxyde d'éthylène. de préférence d'alcools en C 12 - C 18 avec de 8 à 12 moles d'oxyde d'éthylène. De façon générale, le composé nonionique peut représenter

jusqu'à environ 10% en poids de la composition, bien que 6% soit une quantité préférable, et même dans de meilleures conditions environ 1,5 à 4%. Si on en ajoute, il est préférable que le composé nonionique fortement alcoxylé, par exemple un alcool en $C_{16}-C_{20}$ contenant jusqu'à 80 moles d'oxyde d'éthylène, soit contenu dans une enzyme, tel que l'Alcalase P sous forme de billes utilisée comme support. Toutefois, la concentration d'un tel composé nonionique à longue chaîne ne doit pas dépasser environ 6% en poids de la composition totale. Comme exemples spécifiques de détergent nonionique préféré, on citera le produit de condensation d'alcool en $C_{14}-C_{15}$ avec 11 moles d'oxyde d'éthylène, connu dans le commerce sous la marque "Dobanol 45-11", le produit de condensation d'alcool en $C_{13}-C_{15}$ avec de 10 à 11 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool en $C_{16}-C_{18}$ avec de 8 à 11 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool en $C_{16}-C_{20}$ avec 9 moles d'oxyde d'éthylène. Il est possible d'utiliser un mélange de deux ou plusieurs composés nonioniques.

Les savons d'acides gras peuvent représenter jusqu'à environ 10% en poids de la composition, de préférence jusqu'à environ 6% et dans les meilleures conditions de 3 à 6% environ. De façon générale, on préfère les sels de métaux alcalins d'acides gras en C_{10} à C_{24} , comme le sel de sodium de l'acide de suif hydrogéné, le sel de sodium de l'acide gras de coco, de l'acide béhénique, de l'acide stéarique, de l'acide palmitique et similaires. On préfère les matériaux à poids moléculaire élevé, car ils sont moins sensibles à la dureté de l'eau. Comme on le sait, les savons d'acides gras jouent le rôle de régulateurs de mousse dans les compositions détergentes. Mais leur emploi à cet effet, est purement facultatif.

Les agents de blanchiment représentés par les composés peroxygénés organiques et minéraux peuvent être inclus jusqu'à environ 35% en poids de la composition, de préférence de 15 à 30%. Comme exemples d'agents de blanchiment, on citera les sels hydrosolubles de l'acide perborique tels que les perborates, les persulfates, les percarbonates de métaux alcalins, et similaires, le perborate de sodium tétrahydraté est particulièrement efficace. Les agents de blanchiment organiques comprennent des matériaux capables de libérer du brome sous forme d'hypobromite, ou du chlore sous forme d'hypochlorite au contact d'un milieu aqueux, par exemple le sel de sodium du dichloroisocyanurate ; ce sont des matériaux bien connus dans les techniques antérieures et décrits dans de nombreux brevets des Etats Unis d'Amérique.

Parmi les autres ingrédients facultatifs bien connus dans la technique, on citera des agents hydrotropes, comme le xylène sulfonate de sodium, le toluène sulfonate de sodium en quantités pouvant atteindre jusqu'à environ 1% du poids du produit détergent ; des
 5 azurants, connus comme azurants pour coton, polyamide, polyester, comme les azurants du type stilbène, tel que Tinopal DMS-X, Tinopal LMS-X et autres, les azurants du type triazole, tel que Tinopal RBS 200, les azurants du type pyrazoline, tel que Blankophor FB 766, etc. en quantités ne dépassant pas environ 1% de la composition totale,
 10 des pigments tels que le pigment bleu CI 29 (bleu d'outremer CI 77.007), le pigment vert CI 7, (Vert Viscofil 2 GL CI 74.260), le violet basique CI 10 (Rhodamine B CI 45 170) et autres, en quantités ne dépassant pas environ 0,5% du produit total ; des enzymes tels que l'Alcalase P, l'Esperase etc.. en quantités ne dépassant pas
 15 environ 1,5% en poids de la composition ; des parfums en quantités ne dépassant pas environ 0,8% en poids du produit.

On peut utiliser en quantités relativement faibles, jusqu'à environ 6% au total par rapport à la composition, d'autres détergents organiques comme un détergent cationique, par exemple
 20 le bromure de cétyle triméthyle ammonium et d'autres halogénures de trialkyle ammonium de diols aliphatiques à longue chaîne, ainsi que des détergents amphotères représentés par des bétaïnes à longue chaîne, comme la c-cétyle bétaïne. Les charges inertes comme le sulfate de sodium..peuvent être présentes jusqu'à environ 30% en poids de
 25 la composition.

La composition détergente de base, après malaxage et séchage selon les techniques classiques de façon à obtenir une masse sèche au toucher et s'écoulant librement, est broyée, si nécessaire, selon un procédé usuel pour donner des granulés de détergent ayant
 30 une taille de particule de 0,01 à 3mm. Il est souhaitable que les granulés de détergent possèdent une surface spécifique relativement grande pour faciliter un contact efficace entre le détergent de base et la composition anti-mousse.

Les particules de détergent de base, préparées comme
 35 décrit ci-dessus, sont mélangées intimement avec une composition anti-mousse présentant la composition suivante :

Détergent nonionique	45-95% en poids
Polymère d'organosiloxane	5-55% "
Détergent anionique +	0-3% "
40 + solution aqueuse à	10-15% de détergent anionique

Le détergent nonionique peut être choisi parmi ceux décrits ci-dessus ou leurs mélanges. Il est généralement souhaitable d'avoir un excès de détergent nonionique par rapport au polymère d'organosiloxane, par exemple, un rapport nonionique/polymère d'environ 1,5 à 1 à 19:1, et de préférence environ 15:1 à 4:1. Apparemment, le détergent nonionique agit comme dispersant, en favorisant la dispersion uniforme de l'organosiloxane dans le produit détergent. On suppose également que les particules de détergent nonionique ont tendance à envelopper l'organosiloxane, en formant, en un certain sens, une dispersion ou une émulsion "organosiloxane dans nonionique" qui semble contribuer à la stabilité du produit.

La composition anti-mousse peut également contenir un détergent anionique du type décrit ci-dessus, ce matériau étant ajouté de préférence sous forme de solution aqueuse. Le détergent anionique semble également favoriser l'uniformité de la dispersion du polymère d'organosiloxane.

Les polymères d'organosiloxane utilisables ici peuvent être choisis parmi une grande variété de matériaux bien connus dans la technique pour leur propriété anti-mousse. En général, ces polymères possèdent des groupes hydrocarbonés, pratiquement comme seul groupe organique lié au silicium, dans le rapport d'environ 1,8 à 2,2 groupes hydrocarbonés monovalents, sans insaturation aliphatique, par atome de silicium. Dans les meilleures conditions, le groupe hydrocarboné est le groupe méthyle et l'unité de base du polymère est l'unité diméthylsiloxane qui représente au moins 65 moles % et de préférence 97,01 moles % ou plus du polymère de siloxane. D'autres unités peuvent être également présentes, telles que les unités de triméthylsiloxane, mais elles ne doivent pas dépasser 25 moles % de la totalité du polymère. Ce dernier peut encore contenir d'autres unités telles que les unités de monométhylsiloxane et de siloxane non substitué, c'est-à-dire $\text{SiO}_{4/12}$, mais en quantités inférieures à 10 moles %, et de préférence inférieures à 0,2 mole % du polymère de siloxane. Les polymères d'organosiloxane liquides que l'on préfère sont les polymères des diméthylsiloxane terminés par des groupes triméthylsiloxyl, de formule $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n \text{SiMe}_3$ où Me représente un groupe méthyle et n est un nombre entier.

De façon générale, on préfère les polymères d'organosiloxane qui ont une viscosité comprise entre environ 5 et 90 000 cs à 25°C, et de préférence de 1 000 à 4 000 cs. Conformément à un mode de mise en oeuvre particulièrement préféré de l'invention, le polymère

d'organosiloxane est mélangé jusqu'à environ 6% de silice, par rapport au poids total polymère plus silice. On choisit de préférence une silice ayant une grande surface spécifique, au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ jusqu'à environ $225 \text{ m}^2/\text{g}$, des valeurs supérieures étant même plus efficaces. Apparemment, et ceci est surtout une observation théorique, le polymère d'organosiloxane est absorbé par la silice, ce qui réduit la réactivité du polymère. Ceci est surtout évident lorsqu'on utilise des polymères d'organosiloxane dont les extrémités ne sont pas bloquées.

- 10 Une quantité suffisante de la composition anti-mousse est mise en contact avec les granulés de détergent de base, de façon que la concentration du polymère d'organosiloxane dans le produit détergent représente une faible mais efficace quantité d'agent anti-mousse, par exemple de 0,1% à environ 3% en poids, le rapport
- 15 pondéral dudit polymère au détergent anionique dans le détergent de base étant alors au moins 1:150. Il est recommandé de maintenir la concentration du polymère aussi faible que possible, dans la mesure où de bonnes propriétés anti-mousse sont obtenues, car, le matériau d'organosiloxane n'est généralement pas biodégradable.
- 20 Ainsi, le choix d'une limite supérieure optimale de la concentration s'appuie surtout sur des raisons économiques et sur le désir de préparer un produit biodégradable. De plus, on a couramment observé, dans la plupart des applications un aplatissement général dans la courbe propriétés anti-mousse- concentration du polymère pour
- 25 des concentrations inférieures par exemple de 1% ou moins. Il est cependant possible d'avoir des concentrations plus élevées, par exemple lorsque les concentrations en composé anionique sont plus fortes et/ou lorsque les salissures posent un problème particulièrement difficile. Les concentrations indiquées ci-dessus permettent
- 30 d'obtenir des résultats satisfaisants dans la plupart des types de lavage.

- La mise en contact de la composition anti-mousse et du détergent de base peut être efficacement obtenue par différents procédés bien connus dans la technique. Le procédé qui semble le
- 35 plus intéressant consiste à pulvériser la composition anti-mousse sur la surface du détergent de base agité dans un tambour ou par tout autre moyen. Le détergent de base peut passer par exemple devant un système à une ou plusieurs buses de pulvérisation qui envoie directement sur le détergent de base la composition anti-mousse sous
- 40 forme d'un fin brouillard. La vitesse de déplacement du détergent peut

être réglée de façon que le temps de contact du détergent dans le faisceau pulvérisé permette d'obtenir la concentration nécessaire en composition anti-mousse. Pour avoir un résultat satisfaisant, la dimension des particules de la composition pulvérisée doit être de l'ordre de 0,001 à 0,5mm.

Pour arriver au même but, on peut également déplacer le(s) dispositif(s) à buses de pulvérisation devant un lit fixe de détergent agité dans un tambour. De même, le contact entre le détergent de base et la composition anti-mousse peut être assuré par le passage à contre-courant de la composition, selon les techniques de séchage par atomisation des détergents. Dans tous les cas, il est indispensable que le détergent de base soit bien agité de façon à obtenir un contact efficace et uniforme avec la composition anti-mousse. Les conditions opératoires telles que la vitesse de déplacement du détergent de base devant la zone de pulvérisation, la distance de la buse au détergent, la vitesse de pulvérisation et autres, ne font pas l'objet de la présente invention, et peuvent en tout cas être facilement déterminées et optimisées. Il est bien évident que la vitesse d'émission de la composition pulvérisée doit être réglée de façon à réduire au minimum les éclaboussures, pour ne pas entraîner de pertes de la composition anti-mousse. Toutefois, un système de chicanes approprié communiquant avec des pièges collecteurs, des cuves, etc.. permet de récupérer la composition pulvérisée en dehors du lit de détergent.

La mise en contact du détergent de base et de la composition anti-mousse peut également être obtenue par immersion ; dans ce cas, un lit de particules de détergent de base se déplace à travers une solution d'agent anti-mousse, le temps de contact étant fonction de l'absorption de la composition anti-mousse. Il est évident que selon les moyens dont il dispose, le fabricant peut utiliser bien d'autres procédés pour réaliser le contact recherché.

Il peut être souhaitable de chauffer légèrement la composition anti-mousse avant son application sur le détergent de base. Normalement, seul un léger chauffage suffit, soit à une température de 30 à 50°C par exemple. Cette température permet de maintenir les ingrédients de la composition anti-mousse à l'état de fluidité désiré ; ce procédé se révèle surtout efficace lorsqu'on utilise des matériaux à haut poids moléculaire qui ont tendance à s'agglomérer.

Comme on l'a déjà signalé, l'addition de l'agent anti-mousse dans le malaxeur, contrairement au procédé revendiqué ici, fournit une composition détergente non satisfaisante en ce qui concerne la suppression de la mousse. On a été, à cet égard, très surpris de constater qu'en ajoutant la composition anti-mousse à une composition détergente de base contenant un détergent anionique et un sel auxiliaire de détergence comme élément essentiel, et préalablement malaxée, séchée et broyée, on obtenait finalement un produit possédant non seulement d'excellentes caractéristiques anti-mousse, mais encore une stabilité bien plus grande, c'est-à-dire qu'on observait aucune tendance appréciable à une interaction prématurée du polymère d'organosiloxane avec le détergent anionique ou tout autre ingrédient, conduisant à la micellisation. De plus, la détergence d'un tel produit est au moins égale à celle de compositions non traitées comme décrit ici. On a été également surpris de constater que la stabilité des parfums ajoutés n'est nullement affectée, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun signe de dénaturation des parfums, malgré des périodes prolongées de conservation et de maintien à températures élevées.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Toutes les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

Par malaxage et séchage par atomisation de façon usuelle, on prépare une composition de détergent de base, ayant une dimension de particules comprise entre 0,01 et 3mm.

<u>Ingrédients</u>	<u>%</u>
Produit de condensation d'un alcool en $C_{16}-C_{18}$ avec 50 moles d'oxyde d'éthylène	6,0
Produit de condensation d'un alcool en $C_{14}-C_{15}$ avec 11 moles d'oxyde d'éthylène	2,0
Sel de sodium d'un alkyl($C_{10}-C_{13}$)benzène sulfonate	4,0
Tripolyphosphate de sodium	48,0
Perborate de Na	15,0
Silicate de Na	4,0
Sulfate de Na	5,0
Azurant de type triazole stilbène (Tinopal RBS 200)	0,3
Eau complément à 100	

Sur des échantillons de la précédente composition détergente, on pulvérise uniformément la composition suivante :

<u>Ingrédients</u>		<u>%</u>
Produit de condensation d'un alcool en		
5	C ₁₄ -C ₁₅ avec 11 moles d'oxyde d'éthylène	65,0
	Polymère d'organosiloxane ¹⁾	35,0

1)
Diméthyl polysiloxane ayant une viscosité de 3500 cs à 25°C (96%), dispersé avec de la silice d'une surface spécifique d'environ 225 m²/g (4 %).

10 De façon à obtenir des compositions détergentes contenant respectivement 0,2 et 0,5% de polymère d'organosiloxane.

On effectue des essais de lavage dans une machine à laver à tambour horizontal (Miele 421) en utilisant des charges de 3 kg de linge propre dans de l'eau douce (50 ppm) et dans de l'eau

15 dure (eau du robinet, 250 ppm). Conditions de lavage : 83°C, 5 g/l de détergent, 100 g de détergent par essai. On évalue la mousse suivant les critères suivants :

- a) hublot avant recouvert de mousse (100%)
- b) machine remplie de mousse (120%)
- 20 c) débordement (plus de 120%)

Les résultats obtenus sont les suivants :

		<u>Dureté 50 ppm</u>	<u>Dureté 250 ppm</u>
	Témoin *)	120	120
	0,2% d'organosiloxane	75	85
25	0,5% d'organosiloxane	40	60

*)
sans polymère d'organosiloxane

La présence du polymère d'organosiloxane contribue nettement à la diminution du moussage. La contribution anti-mousse du composé nonionique à longue chaîne présente dans le détergent de base est naturellement un facteur constant qui permet de mettre en évidence les excellentes propriétés anti-mousse du polymère d'organosiloxane.

En modifiant le procédé ci-dessus, à savoir addition de la composition anti-mousse dans le malaxeur, puis séchage, la composition ainsi obtenue soumise aux mêmes essais apporte une suppression bien inférieure de la mousse. En outre, il semble y avoir une micellisation prématurée assez importante du polymère d'organosiloxane dans la formule de détergent.

EXEMPLE 2

On répète l'Exemple 1, mais on ajoute en supplément dans la formule 3,0% d'acide gras de suif hydrogéné, la concentration du composé anionique est réduite à 3%. On effectue les essais dans les mêmes conditions que dans l'Exemple 1. Les résultats sont les suivants :

	<u>Dureté 50 ppm</u>	<u>Dureté 250 ppm</u>
Témoin	120	100
0,2% de polymère d'organo-siloxane	95	60
10 0,5% de polymère d'organo-siloxane	70	60

Avec 0,2% de polymère d'organosiloxane, le savon semble améliorer la diminution de la mousse en eau dure, mais ses effets sur la suppression de la mousse sont par ailleurs incertains.

15 On obtient des résultats semblables à ceux décrits dans l'Exemple 1, en répétant le procédé, mais en ajoutant la composition anti-mousse dans le malaxeur, on observe un excès de mousse.

EXEMPLE 3

On répète l'Exemple 1 en utilisant, pour le lavage expérimental, du linge normalement sali et en effectuant un prélavage avec 200 g de détergent et le lavage avec 200 g de détergent. Les résultats sont les suivants:

	<u>Dureté 50 ppm</u>	<u>Dureté 250 ppm</u>
Témoin	94	72
0,2% de polymère d'organo-siloxane	80	40
25 0,3% de polymère d'organo-siloxane	13	33

La suppression de la mousse est particulièrement évidente en eau douce, à une concentration de 0,3% en polymère d'organosiloxane.

EXEMPLE 4

30 On répète l'Exemple 2, mais en utilisant, pour le lavage expérimental, du linge normalement sali et en effectuant un prélavage avec 200 g de détergent et le lavage avec 200 g de détergent. Les résultats sont les suivants :

	<u>Dureté 50 ppm</u>	<u>Dureté 250 ppm</u>
Témoin	70	92
35 0,2% de polymère d'organosiloxane	53	52
0,3% de polymère d'organosiloxane	27	33

De nouveau, la suppression de la mousse est nettement plus accentuée si on ajoute ultérieurement la composition anti-mousse au détergent de base. Dans les Exemples 3 et 4, on n'observe aucun redépôt des salissures et le linge est propre et bien blanc.

EXEMPLES 5 et 6

On répète les Exemples 3 et 4, mais en supprimant tout le détergent nonionique du détergent de base. Le seul détergent nonionique présent est celui qui est incorporé dans la composition anti-mousse ; à 0,2 et 0,3% de polymère d'organosiloxane, les quantités respectives d'agent nonionique sont environ de 0,37 et 0,55%. Comme dans les exemples précédents, le taux de suppression de la mousse est excellent. L'addition de la composition anti-mousse dans le malaxeur donne un produit nettement inférieur quant à la suppression de la mousse.

EXEMPLE 7

On répète l'Exemple 3 en utilisant comme polymère d'organosiloxane liquide un diméthyl polysiloxane bloqué aux extrémités par des groupes triméthylsiloxyle, ayant une viscosité voisine de 1000 cs à 25°C. La suppression de la mousse est excellente.

EXEMPLE 8

On répète l'Exemple 3 en remplaçant le composé nonionique à longue chaîne (alcool en $C_{16}-C_{18}$ avec 50 moles d'oxyde d'éthylène) par une quantité égale d'un agent nonionique obtenu par condensation d'un alcool en $C_{16}-C_{18}$ avec 8 moles d'oxyde d'éthylène. Les concentrations sont indiquées ci-dessous en pourcentages.

	Agent nonionique	Savon de suif hydrogéné	Agent anionique	Polymère d'organo- siloxane	TPP	Perborate de Na
25						
	a) 2,0	0	12,0	0,8*	48	0
	b) 3,0	2,0	9,0	0,5	40	21,5
	c) 3,5	3,0	5,5	0,4*	40	20,5
	d) 6	3,5	5,0	0,1	50	15,0
30	e) 8	4,5	4,0	0,3	30	23,0
	f) 10	6,0	6,0	0,2*	35	19,0

*)

sans silice

Dans chaque cas, on obtient une excellente suppression de la mousse, en suivant le procédé de l'Exemple 3.

EXEMPLE 9

On répète le mode opératoire de l'Exemple 3, de façon à obtenir la composition suivante :

5		<u>g</u>
	Alkyl (linéaire en C ₁₀ -C ₁₃) benzène sulfonate de sodium	6
	Savon de suif hydrogéné	4,5
	Nonioniques :	
10	- alcool en C ₁₄ -C ₁₅ avec 11 moles d'oxyde d'éthylène	3
	ou alcool en C ₁₃ -C ₁₅ avec 10 à 11 moles d'oxyde d'éthylène	
	ou alcool en C ₁₆ -C ₁₈ avec 8 à 11 moles d'oxyde d'éthylène	
	ou alcool en C ₁₆ -C ₂₀ avec 9 : 1 moles d'oxyde d'éthylène	
15	- alcool en C ₁₆ -C ₂₀ avec 80 moles d'oxyde d'éthylène (1) : 0,2	
	Tripolyphosphate de sodium	44
	Perborate de sodium, tétrahydraté	22,5
	Silicate de sodium 1/2	4,5
	Sel de sodium de l'acide éthylène diamine tétraacétique	0,15
20	Enzyme SP 72 sous forme de billes (Esperase)	0,45
	Silicone X 2 - 3008 (Dow Corning) (2)	0,15
	Parfum ; azurants	0,5
	Eau + sulfate + impuretés	complément à 100
25	(1) Inclus dans l'enzyme SP 72 sous forme de billes	
	(2) Huile de silicone utilisée comme agent anti-mousse	

Caractéristiques physiques

- Poudre blanche séchée par atomisation
- Densité : 0,5

Les résultats obtenus sont semblables à ceux de l'Exemple 3.

EXEMPLE 10

On répète l'Exemple 3 de façon à obtenir la composition suivante :

		<u>g</u>
	Alkyl (linéaire en C ₁₀ -C ₁₃) benzène sulfonate de sodium	7,5
35	Savon de suif hydrogéné	2
	Nonioniques :	
	- alcool en C ₁₄ -C ₁₅ avec 11 moles d'oxyde d'éthylène	2,3

	ou alcool en C ₁₃ -C ₁₅ avec 10 à 11 moles d'oxyde d'éthylène	} 2,3
	ou alcool en C ₁₆ -C ₁₈ avec 8 à 11 moles d'oxyde d'éthylène	
	ou alcool en C ₁₆ -C ₂₀ avec 9 moles d'oxyde d'éthylène	} 0,2
	- alcool en C ₁₆ -C ₂₀ avec 80 (1) moles d'oxyde d'éthylène	
5	Silicate de sodium	4,5
	Triphosphosphate de sodium	46
	Enzyme (Alcalase P) sous forme de billes	0,5
	Silicone K ₂ -3008 (Dow Corning) (2)	0,14
	Parfum + colorants	0,5
10	Eau + sulfate + impuretés	complément à 100

(1) inclus dans l'enzyme

(2) Huile de silicone utilisée comme agent anti-mousse

Caractéristiques physiques

- Poudre blanche obtenue par atomisation
- densité : 0,45

On obtient une excellente suppression de la mousse, comme dans l'Exemple 3.

On obtient des résultats semblables en répétant les exemples précédents, mais en modifiant les ingrédients et les concentrations dans les limites indiquées ci-dessus. (Addition d'autres sels auxiliaires de détergence, agents anioniques, savons, etc...).

Ces compositions peuvent être utilisées pour le lavage en machine ou à la main, de tous les types de textiles ; elles sont particulièrement efficaces vis à vis des fibres synthétiques telles que polyamides, polyester et similaires. On peut les utiliser dans une gamme étendue de températures jusqu'à l'ébullition, bien que des températures de 30 à 90°C environ soient les plus fréquentes en machine à laver. Elles peuvent être ajoutées dans les cycles de pré-lavage ou de lavage selon le problème de salissure à résoudre. De façon générale, les concentrations des compositions détergentes décrites ici, dans le milieu de lavage aqueux, sont de l'ordre de 1 à 15 g/l, une concentration comprise entre 5 et 10 g/l environ se montre particulièrement efficace.

C'est un des principaux avantages de la présente invention de pouvoir utiliser des concentrations élevées de détergent, sans avoir à redouter un excès de mousse, malgré la présence de grandes quantités d'agent anionique. Conformément à l'invention, la concentration du détergent anionique moussant, dans le milieu de lavage, peut aller de 0,1 à 0,5 g/l, sans qu'il y ait pratiquement de mousse,

et jusqu'à 2 g/l avec des niveaux de mousse tout à fait acceptables ; une telle action sur la mousse s'obtient malgré l'emploi de concentrations relativement faibles d'agent nonionique, de savon ou tout autre ingrédient connu pour ses propriétés anti-mousse, ou même en fait sans ajouter aucun de ces ingrédients.

5 Un autre avantage important de l'invention réside dans le fait qu'un choix judicieux des ingrédients permet d'obtenir un produit pratiquement complètement biodégradable ; il n'est donc plus nécessaire d'utiliser un détergent nonionique ayant un degré d'ethoxylation anormalement élevé. Ceci est un point important à
10 considérer, étant donné les règlements gouvernementaux actuels ou futurs, relatifs à l'emploi d'agents eutrophisants dans les compositions détergentes.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation de compositions détergentes peu moussantes pour gros lavages, caractérisé en ce qu'on met en contact :

(A) une composition détergente de base, sous forme de particules, pratiquement sèche au toucher, ayant une dimension de particules comprise entre 0,01 et 3mm, et constituée d'un détergent anionique organique hydrosoluble et d'un sel auxiliaire de détergence, neutre à alcalin, hydrosoluble, le rapport pondéral sel auxiliaire de détergence/détergent étant compris entre 1,6:1 et 37,5:1.

avec (B) une composition anti-mousse constituée d'environ 45 à 95% en poids d'un détergent nonionique organique et d'environ 5 à 55% en poids d'un polymère d'organosiloxane ayant une viscosité comprise entre 5 et 90 000 cs à 25°C.

obtenant ainsi un produit détergent contenant une faible mais efficace, quantité de produit anti-mousse pouvant atteindre jusqu'à environ 3% de polymère d'organosiloxane, le rapport pondéral dudit polymère audit détergent anionique présent dans la composition détergente de base étant au moins de 1:150.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition anti-mousse (B) est à une température d'environ 30-50°C lorsqu'elle est mise en contact avec ledit détergent de base (A).

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit contact est réalisé en pulvérisant la composition anti-mousse (B) sur la composition détergente de base (A).

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la dimension des gouttelettes pulvérisées est comprise entre 0,001 et 0,5 mm.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit détergent contient jusqu'à environ 10% en poids, de la composition totale, d'un détergent nonionique organique.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit détergent nonionique est le(s) produit(s) de condensation d'un alcool aliphatique saturé en C₈-C₂₀ avec environ de 5 à 50 moles d'oxyde d'éthylène.

7 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce

que ledit agent nonionique est présent dans ledit détergent de base (A).

8 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit détergent nonionique est ajouté après ledit contact des
5 ingrédients.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère d'organosiloxane est un diméthylpolysiloxane aux extrémités bloquées par des groupes triméthylsiloxo.

10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit organosiloxane est utilisé sous forme de mélange avec
10 de la silice.

11 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit détergent anionique est un alkyl (en $C_{10}-C_{13}$) benzène sulfonate de sodium ou le sulfate de l'alcool laurique.

12 - procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit produit détergent contient de 10 à 35% de perborate de sodium.
15

13 - Composition détergente, peu moussante, pour gros lavages, caractérisée en ce qu'elle comprend comme ingrédients
20 essentiels au moins environ 25% en poids, d'un sel auxiliaire de détergence, neutre à alcalin, hydrosoluble, au moins environ 2% en poids, d'un détergent anionique hydrosoluble et au moins une petite mais efficace quantité d'un polymère d'organosiloxane anti-mousse, auant une viscosité comprise entre environ 5 et 90 000
25 cs à 25°C.

14 - Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient au moins environ 1,5% d'un détergent nonionique hydrosoluble.

15 - Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à environ 1% d'agent hydrotrope.
30

16 - Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle contient environ de 10 à 35% de perborate de sodium.

17 - Composition obtenue conformément au procédé selon la revendication 1.

18 - Procédé de lavage des textiles, caractérisé en ce qu'on met en contact lesdits textiles avec une solution aqueuse contenant de 1 à 15 g/l, environ, de la composition selon la revendication 13.
35